

## 論文内容要旨 (和文)

平成15年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻 生体内分子計測科学講座

学生番号 03522403

氏名 近藤展征



(英文の場合は、その和訳を ( ) を付して併記すること。)

論文題目 Studies on Bulk-, Submicro- and Nanoparticles of d-f Heteronuclear Complexes Synthesized by New Strategy (新しいコンセプトに基づいて合成された d-f 元素系ヘテロ金属錯体のバルク体とサブマイクロおよびナノ微粒子に関する研究)

d-f 元素系ヘテロ金属錯体は、d-d 系と比べてその歴史は浅く、発展途上の分野であるといえる。本研究では、新しいコンセプトに基づく d-f ヘテロ金属錯体の合成を試みた。そのコンセプトとは、(1) d-f 元素系ヘテロ金属錯体ナノ結晶の合成及びその粒径・形態の制御、(2) d-f 元素系ヘテロ金属錯体を前駆体とする高均質複合金属酸化物の調製、(3) discrete な d-f 元素系ヘテロ金属錯体の合成及びその磁性の3つである。結晶のサイズや形態の違いが錯体の性質に大きく影響すること、d-f 元素系錯体が複合金属酸化物の優れた前駆体となることは既に知られている。また、discrete な d-f 元素系錯体の合成は本質的に非常に弱い d-f 元素間の相互作用を検討する際に有効な錯体であるといえる。これらのように、上記の研究は、今後の化学の発展に大きく寄与するものといえる。

以下に結果を示す。

(1) 本研究では、逆ミセル法による  $\text{Ln}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) ナノ錯体の合成を試みた。その結果、用いた界面活性剤の性質、合成温度などの合成条件や時間経過によって得られる結晶のサイズや形態が異なることが分かった。Eu[Co(CN)<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O については、そのバルク結晶とナノ結晶とで、蛍光特性に大きな違いが見られることが分かった。さらに、La[Fe(CN)<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O の結晶界面をカルボン酸によって保護することで結晶成長を制御することができた。また、結晶界面に安定に存在し、カルボン酸よりも高い界面保護能力を持つことが予想される両親媒性の錯体 (SSCs) を混合することで、単分散性に優れたナノ結晶の合成に成功した (Fig. 1)。また、混合した SSCs の性質の違いによって得られる結晶の形態が大きく変化することが分かった。

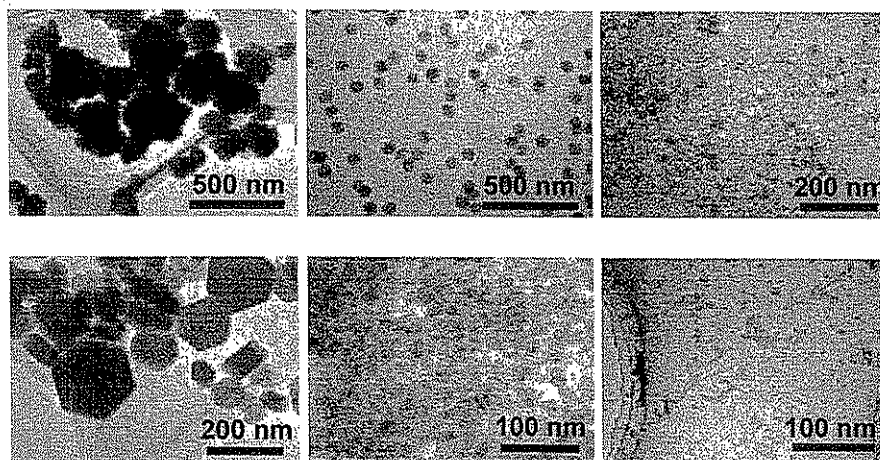


Fig. 1. TEM images of La-Fe PBA prepared without ECs (a, b) and with EC1 (c, d) and EC2 (e, f). Upper (a, c, e) and lower (b, d, f) images are based on the reversed micelle syntheses using NP-5 and AOT, respectively.

(2) 機能性材料としての応用が期待される複合金属酸化物の調製については、前駆体として d-f 元素系ヘテロ金属錯体をもちいる方法が有効であることは、これまでに幾つかの報告によって明らかとなっている。この方法を用いるには、目的とする酸化物を得るための最適な前駆体錯体を見つける必要がある。そこで、本研究では、 $\text{LaNi}(\text{dhbaen})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  を合成し、それらを熱処理することで、これまでに本法による調製が報告されていない  $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  及び  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  の調製を試みた。その結果、いずれの錯体を用いた場合でも均一性に優れた複合金属酸化物を低温で調製することに成功した。また、低温での熱処理が可能であったために、得られた複合金属酸化物はいずれもサブマイクロサイズの非常に小さな粒子であることが分かった（例として  $\text{LaNi}(\text{dhbaen})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$  の熱分解生成物の Auger 分光分析結果及び TEM 像を Fig. 2 及び 3 に示す）。 $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = lanthanide) を前駆体とする均一性に優れた  $\text{LnFeO}_3$  の調製は以前に報告されているが、この錯体を用いた場合、その収率の低さが唯一の問題であった。そこで、本研究では、この前駆体錯体である  $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  の新規高収率調製法の開発も試みた。従来の合成法では、 $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  が僅かに溶解してしまう水を溶媒に用いていたが、本研究では溶解度が低いメタノールを溶媒に用いることで非常に高い収率でこの錯体を合成することに成功した。また、得られた錯体を熱処理したところ、従来の方法によって合成したものと変わらず、 $\text{LaFeO}_3$  の単相が得られることが分かった。以上のことから、今回合成した錯体は、機能性材料の前駆体として非常に有効であるといえる。

(3) discrete な d-f 元素系ヘテロ金属錯体の合成に関しては、これまでに幾つかの報告がある。本研究では、それらの錯体とは種を異にする新しい discrete な d-f 元素系ヘテロ金属錯体の合成を目指した。本研究の手法は、金属イオン周り、特に d 遷移金属イオン周りの配位環境を立体的に歪ませることで錯体分子同士の接近が妨げられ、discrete な錯体を合成しようというものである。今回合成した錯体は、 $[\text{Ni}(\text{salabza})][\text{Lu}(\text{hfac})_3]$  1、 $[\text{Cu}(\text{saldmtn})][\text{Gd}(\text{hfac})_3]$  2 及び  $[\text{Cu}(\text{acphen})][\text{Lu}(\text{hfac})_3]$  3 である。結晶の構造解析を行った結果、錯体 1、2 は立体的に非常に歪んだ構造をとっており、discrete な錯体であるといえることが分かった。また、錯体 2 の磁気的性質を調べたところ、Cu-Gd 間には非常に弱い強磁性的相互作用が働いていることが分かった。

以上のように、本研究では、d-f 元素系ヘテロ金属錯体ナノ結晶の合成及びそのサイズ・形態の制御、d-f 元素系錯体を前駆体とする高均質複合金属酸化物微粒子の調製、discrete な d-f 元素系ヘテロ金属錯体の合成にいずれも成功した。これらの研究結果は、学術面のみならず、産業面においても非常に有益なものであると考えられる。

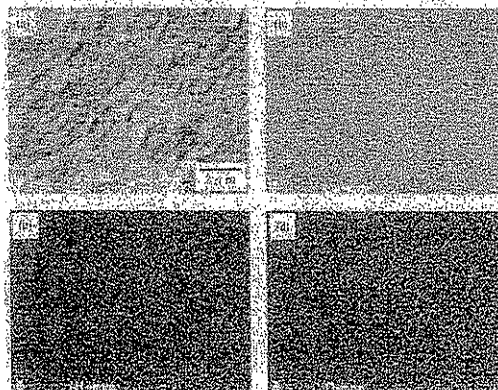


Fig. 2. SEM-Auger results for the  $\text{LaNi}$ -complex decomposed at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h. (a) SEM, (b) La map, (c) Ni map, (d) O map.

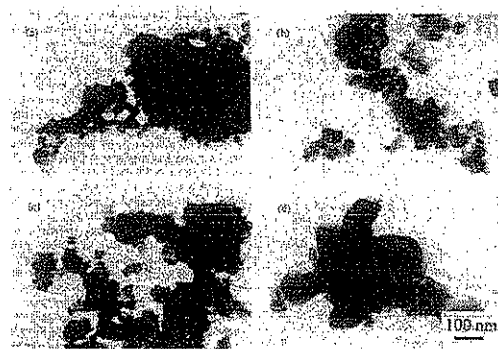


Fig. 3. TEM images for the  $\text{LaNi}$ -complex decomposed at (a)  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 論文内容要旨 (英文)

平成15年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻 生体内分子計測科学講座

学生番号 03522403

氏名 近藤展征



論文題目 Studies on Bulk-, Submicro- and Nanoparticles of d-f Heteronuclear Complexes Synthesized by New Strategy (新しいコンセプトに基づいて合成された d-f 元素系ヘテロ金属錯体のバルク体とサブマイクロおよびナノ微粒子に関する研究)

In this work, I synthesized some d-f heteronuclear complexes by three different strategies; (1) size and morphology control of nanocrystals of d-f heteronuclear complexes, (2) application of d-f heteronuclear complexes for precursors of mixed oxides such as perovskite-type oxides, and (3) syntheses of new discrete d-f heteronuclear complexes and studies for magnetic properties of them.

(1) Nanoparticles of d-f heteronuclear complexes,  $\text{Ln}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ), could be obtained by employing the reversed micelle technique and the size control of them were accomplished by mixing carboxylic acids into these reversed micelle solutions. Fluorescent property of nanoparticles of  $\text{Eu}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  were different from that of bulk crystals. Moreover, the addition of amphiphilic surface capping complexes caused the size and morphology controlled mono-dispersed nanoparticles of  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

(2) Four different d-f heteronuclear complexes,  $\text{NiLa}^-$ ,  $\text{CuLa}_2^-$ ,  $\text{FeBi}_{1-x}\text{La}_x^-$ , and  $\text{FeLa}$ -complex, were synthesized in order to apply to the precursors of mixed oxides,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ , and  $\text{LaFeO}_3$ , respectively. The low temperature pyrolysis of these complexes caused the single phase of mixed oxides. The mixed oxides prepared by this method were homogeneous and submicro-particles because of low temperature pyrolysis. The new high-yield preparation of d-f heteronuclear complexes and their thermal decomposition behaviors were also studied.

(3) The synthesis of new type discrete d-f heteronuclear complexes,  $\text{NiLu}^-$ ,  $\text{CuGd}^-$ , and  $\text{CuLu}$ -complex, were attempted. The highly distortion of the coordination environment around the metal ions caused the new discrete d-f heteronuclear complexes. The studies on magnetic properties of the  $\text{CuGd}$ -complex indicate the operation of a ferromagnetic interaction between Cu and Gd.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成18年 2月10日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

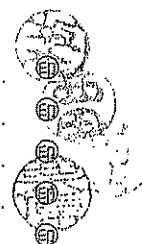
主査 坂本 政臣

副査 西田 雄三

副査 崎山 博史

副査 栗原 正人

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 生体センシング機能工学 専攻

氏名 近藤 展征

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Studies on Bulk, Submicro and Nanoparticles of d-f Heteronuclear Complexes Synthesized by New Strategy (新しいコンセプトに基づいて合成された d-f 元素系ヘテロ金属錯体のバルク体とサブマイクロおよびナノ粒子に関する研究)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成18年 2月 9日

場所 理学部先端科学実験棟 S401 大講義室

4. 審査年月日

論文審査 平成18年 2月 6日 ~ 平成18年 2月 9日

最終試験 平成18年 2月 9日 ~ 平成18年 2月 9日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

## 別紙

専攻名	生体センシング機能工学専攻	氏名	近藤 展征
学位論文の審査結果の要旨			
<p>d-f元素系ヘテロ金属錯体に関する研究は、1985年にCuGd錯体の構造と磁氣的性質が報告されてから、盛んに行われるようになった。しかしながら、それらのほとんどが、結晶構造と磁氣的性質に関するものである。一方、d-f元素系複合体には、触媒、固体電解質、磁性体など機能性材料としてすでに幅広く利用されているものがあり、また、実用化が期待されているものが数多くあるにもかかわらず、錯体化学的側面からの研究例は、d-d元素系に比較してはるかに少ない。このようなことから、本研究では、これまでにない新しいコンセプトに基づいてd-f元素系多核錯体のナノ微粒子、サブマイクロ粒子およびバルク体を調製し、それらのキャラクタリゼーションと諸特性の評価によって、d-f元素系複合材料開発のための基礎的情報を提供することを目的としている。その論文内容は、以下に示すように、三つに大別されている。</p>			
<p>まず、イオン性界面活性剤 AOT (sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) や非イオン性界面活性剤 NP-5 (polyethyleneglycol mono-4-nonylphenyl ether) を用いた逆ミセル化法によって、シアノ架橋 d-f 元素系配位高分子錯体のナノ微粒子およびサブマイクロ粒子の合成に初めて成功したことを報告している。また、粒子の形やサイズが、界面活性剤の種類、金属濃度、温度などの合成条件によってかなり影響されることがわかった。さらに、結晶内部に入り込めない両親媒性錯体を混合することによって、微粒子どおしの結合によるサイズ成長が抑制できることも見出した。これらの結果は、d-f 元素系配位高分子錯体の機能性薄膜材料としての応用の可能性を示唆するものであり、更なる展開が大いに期待される。</p>			
<p>次に、d-f 元素系のヘテロ金属錯体や配位高分子錯体の熱分解によれば、成分金属の酸化物あるいは炭酸塩を混合・熱処理する従来の固相反応と比べて、はるかに低温 (500~700℃) で、複合酸化物の単相が十分に調製できることを報告している。しかも、このようにして得られる複合酸化物の均一性は、従来の固相反応で得られるものよりもはるかに高いこともわかった。本研究で提案された手法は、d-f 元素系だけではなく、様々な複合金属酸化物の高均質・低温調製法にも充分適用できるものと思われる。</p>			
<p>最後に、立体効果の大きい配位子を用いて d-f 元素系二核錯体を合成し、それらの結晶構造と磁氣的性質を調べている。これまでの二核錯体のほとんどは、二核単位が接近しているために分子間の磁氣的相互作用も考慮しなければならなかった。これに対して、配位子の立体効果を利用して d-f 二核単位が磁氣的に独立している錯体を得るという、ごく簡単ではあるが、これまでにない strategy を提案し、合成に成功した。</p>			
<p>これらの成果は、国際学会にて 4 件、国内学会にて 16 件発表され、8 篇の査読付き学術論文として発表済みもしくは印刷中である。さらに、2 篇が論文作成中である。</p>			
<p>以上より、本論文は学位論文として十分な内容を有していると認め、合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、学位論文公聴会において、申請者による口頭発表とそれに対する質疑応答によって行われた。発表の内容、質疑に対する応答のいずれも適切であり、学位に充分値する学力、見識があるものと認められ、合格と判定した。</p>			